Friedrich Rasp
Diss. Halle
1909

Über die Konstitution der Linolensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Friedrich Raspe

aus Berlin.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Halle a. S.

Buchdruckerei des Waisenhauses.

1909.

Referent: Herr Professor Dr. Vorländer.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1907 bis Februar 1909 in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a. S. auf Anregung und unter Beratung des Vorstehers dieses Institutes, Herrn Professor Dr. Erdmann, und seines Assistenten Herrn Dr. Bedford ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, den beiden Herren für ihre bereitwillige Unterstützung herzlichst zu danken.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548112_0038

Einleitung.

Hazura[1]) hat zuerst die Ansicht vertreten, daß im Leinöl und einigen anderen vegetabilischen Ölen, wie dem Hanföl, Nußöl und Mohnöl, eine Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ vorhanden sei. Er stützte diese Annahme darauf, daß aus den Leinölsäuren durch Behandlung mit Brom ohne wesentliche Bromwasserstoffentwicklung ein Hexabromid erhalten werden kann.[2]) Durch Zink und Salzsäure läßt es sich entbromen;[3]) es entsteht eine flüssige Säure, die Linolensäure, für welche Hazura die Jodzahl 245 fand (die Theorie würde 273,8 erfordern). Diese hohe Jodzahl und der Umstand, daß die Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Hexaoxystearinsäure (Schmelzpunkt 203°), die sogenannte Linusinsäure, liefert, veranlaßten Hazura, der Linolensäure die Formel $C_{18}H_{30}O_2$ zu geben und in ihr drei doppelte Bindungen anzunehmen. Die Existenz der Linolensäure wurde durch Reformatzky[4]) und Ballantyne Hannay[5]) bezweifelt, während Hehner und Mitschel[6]) die Untersuchungen Hazuras im wesentlichen bestätigten. Die beiden letztgenannten Forscher fanden indessen, daß die aus dem Hexabromid erhaltene Linolensäure bei erneuter Bromierung nur 46—50% Hexabromid liefert.

Die Angaben über die überhaupt im Leinöl vorhandenen Säuren weichen stark voneinander ab. Nach Hazura enthält das Gemenge flüssiger Fettsäuren des Leinöls ca. 65% Isolinolensäure, 15% Linolensäure, der Rest besteht aus Linolsäure und Ölsäure; nach Reformatzky ist die nach der Schülerschen Methode dargestellte „Leinölsäure“ eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung

---

1) Hazura und Friedrich M. **8**, 156 (1887); Hazura das. 260 (1887), Hazura und Grüßner das. **9**, 204 (1888).

2) M. **8**, 162, 262.

3) Hazura M. **8**, 266.

4) Journ. prakt. Chem. (2) **41**, 529 (1890).

5) Chem. Zentr. **1899** I, 382.

6) Chem. Zentr. **1904** I, 1249.

$C_{18}H_{32}O_2$, während nach Fokin[1]) Linolsäure, 22—25% Linolensäure und 5% feste Fettsäuren im Leinöl vorhanden sind.

Durch die aus dem hiesigen Universitätsinstitut für angewandte Chemie hervorgegangene Dissertation von F. Bedford[2]) ist die Chemie des Leinöls wesentlich geklärt worden. Bedford bestimmte unter anderem die Wasserstoffzahl für den aus dem Hexabromid gewonnenen Linolensäureäthylester. Er fand, daß er sich mit Hilfe von Wasserstoff und fein verteiltem Nickel glatt in Stearinsäureäthylester überführen läßt, und daß die Menge des angelagerten Wasserstoffs 6 Atomen entspricht. Damit ist bewiesen, daß die Linolensäure eine normale Kette enthält, und ihre Formel wirklich $C_{18}H_{30}O_2$ ist, obwohl sie sich durch Brom nur zum Teil in Hexabromid überführen läßt und im ganzen nicht mehr als 79,9% der für 6 Bromatome erforderlichen Menge direkt addiert. Es läßt sich dies dadurch erklären, daß bei der Entbromung des Hexabromides zwei isomere Säuren $C_{18}H_{30}O_2$ entstehen, von denen die eine 6, die andere 4 Atome Brom glatt anlagert. Die erste dieser isomeren Säuren, also diejenige, welche das feste Hexabromid liefert, wird als α-Linolensäure, die zweite als β-Linolensäure bezeichnet.

Herr Professor Dr. E. Erdmann hat mir nun zur Fortsetzung der Arbeiten über Leinölsäuren das Thema gestellt, die Konstitution der aus dem Hexabromid mit Zink und Alkohol entstehenden Linolensäure zu ermitteln. Lag in dieser Säure auch keine einheitliche Substanz vor, vielmehr, wie erwähnt, eine Mischung von α- und β-Linolensäure, so war doch für beide die gleiche empirische Formel $C_{18}H_{30}O_2$ sicher begründet, und es war nicht unwahrscheinlich, daß es sich bei der α- und β-Linolensäure um zwei stereoisomere Formen handelte.

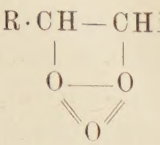
Bei der Ausführung der mir von Professor Erdmann gestellten Aufgabe habe ich mich des Rates und Beistandes des auf dem Spezialgebiete der Ölchemie sehr erfahrenen Herrn Assistenten Dr. F. Bedford zu erfreuen gehabt.

Ein aussichtsvoller Weg zur Ermittelung der Konstitution ungesättigter Verbindungen ist durch die schönen Arbeiten von C. Harries[3]) gegeben. Er fand, daß sich bei Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen an jede doppelte Bindung ein Molekül Ozon anlagert. Es entsteht so ein Ozonid von der allgemeinen Formel

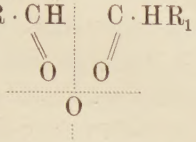
1) Chem. Zentr. **1902** II, 601.

2) Dissertation von F. Bedford, „Über die ungesättigten Säuren des Leinöls." Halle a. S. 1906.

3) Lieb. Ann. **343**, 311 (1905).

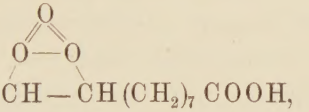


welches sich beim Kochen mit Wasser in folgender Weise spaltet:

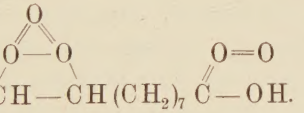


Das abgespaltene Sauerstoffatom bildet mit Wasser ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd. Ist eine Karbonylgruppe im Molekül vorhanden, so kann an Stelle des Ozonides ein Ozonidperoxyd entstehen, indem sich auch an die Karbonylgruppe ein Atom Sauerstoff anlagert. Die Bildung eines Peroxydes ist aber abhängig vom Lösungsmittel. Als spezielles Beispiel diene die Bildung und Spaltung des Ölsäureozonides.

Harries und Türk[1]) ließen Ozon auf Ölsaure in Hexan- oder Chloroformlösung einwirken und erhielten je nach dem Lösungsmittel zwei verschiedene Substanzen, die sich durch die Menge absorbierten Sauerstoffes unterschieden. Wird die Ozonisierung in Hexan vorgenommen, so entsteht das Ozonid:



während Chloroformlösung ein Peroxyd liefert, das ein Atom Sauerstoff mehr enthält als das Ozonid. Harries gibt diesem Körper folgende Konstitution:



Durch Schütteln mit verdünnter Bikarbonatlösung in der Kälte gelang es ihm, das Peroxyd in das Ozonid zu verwandeln. Beim Kochen mit Wasser liefert das Ölsäureozonid als Spaltungsprodukte neben Wasserstoffsuperoxyd Nonylaldehyd $CH_3-(CH_2)_7-CHO$ und den Halbaldehyd der Azelainsäure $OHC\cdot(CH_2)_7\,COOH$. Durch das gleichzeitig gebildete Wasserstoffsuperoxyd gehen diese beiden Al-

1) Ber. **39** (2844), vergl. Ber. **39** (3732).

dehyde teilweise in die entsprechenden Säuren über. Aus diesem Resultat folgt unmittelbar die Formel der Ölsäure:

$$CH_3(CH_2)_7 CH = CH(CH_2)_7 COOH.$$

In einer aus dem Kieler Laboratorium hervorgegangenen Dissertation von Thieme[1]) ist auch eine Untersuchung der „Leinölsäure" nach dieser Methode ausgeführt. Er fand, daß zwei Moleküle Ozon angelagert wurden, entsprechend einer ungesättigten Säure mit zwei doppelten Bindungen. Beim Zerlegen mit Wasser wurden als Spaltungsprodukte reichliche Mengen Azelainsäure und Formaldehyd beziehungsweise Ameisensäure erhalten. Da das Ausgangsmaterial, die im Handel erhältliche Leinölsäure, zweifellos keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch mehrerer ungesättigter Säuren darstellt, so können die Resultate der Thieme'schen Arbeit nicht dazu dienen, eine bestimmte Formel für die Leinölsäure aufzustellen.

Mit der direkten Einwirkung von Ozon auf Leinöl hat sich auch Molinari[2]) beschäftigt. Er bestimmte die Menge angelagerten Ozons, nannte diesen Wert, in Gewichtsprozenten ausgedrückt, Ozonzahl, und fand gute Übereinstimmung mit der Jodzahl.

Nachdem ich im vorstehenden die wichtigere Literatur aufgeführt habe, gehe ich nunmehr zur Beschreibung meiner eigenen Versuche über.

I.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

a) Hexabromlinolensäure.

Als Rohmaterial diente ein von der englischen Firma „Simpson, Williams & Co." in Sleaford geliefertes Leinöl, welches aus russischer, sorgfältig ausgelesener Leinsaat kalt gepreßt worden war. Dieses Öl wurde mit alkoholischem Kali verseift. Durch Ansäuern mit Salzsäure wurden daraus die Fettsäuren in Freiheit gesetzt, welche dann durch Destillation im hohen Vakuum (1 mm) unter Benutzung einer Gerykpumpe gereinigt wurden. 1600 g destillierter Fettsäuren wurden nach dem von Bedford[3]) ausgearbeiteten Verfahren bromiert. Das ausgeschiedene feste Bromprodukt wurde mit warmem Essigäther ge-

1) C. Thieme, „Über die Einwirkung des Ozons auf Säuren der Ölsäurereihe und auf Stearolsäure". Kiel 1906.

2) Ber. **39**, 2737 (1906), vergl. auch Fenaroli, Chem. Zentr. 1906 II, (1521).

3) Dissertation, S. 14.

waschen. Die Ausbeute betrug 678 g Hexabromid vom Schmelzpunkt 181—182°, entsprechend 42,3 % der angewandten Leinölsäuren.

b) Linolensäure.

Die Reduktion des Hexabromides mit Zink in alkoholischer Lösung geschah ebenfalls in der von Bedford angegebenen Weise. Nach dreistündigem Kochen war stets alles Hexabromid klar in Lösung gegangen. Hierbei verestert sich ein Teil der Linolensäure; der Rest wird als Zinksalz erhalten. Das durch Wasser ausgefällte Gemenge von Zinksalz und Ester wurde mit verdünnter warmer Schwefelsäure durchgeschüttelt, dann das abgeschiedene Öl von der sauren Flüssigkeit getrennt und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Aus dem Kalisalz wurde wieder mit Schwefelsäure die Säure in Freiheit gesetzt. Sie wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde die Linolensäure durch Destillation im Vakuum in derselben Weise gereinigt, wie dies unten beim Äthylester beschrieben werden wird.

c) Linolensäureäthylester.

Zur Darstellung des reinen Äthylesters wurde das oben genannte Gemisch von Zinksalz und Ester der Linolensäure direkt mit 100 Volumteilen Alkohol und 7 1/2 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Danach wurde in Wasser gegossen, das Öl abgetrennt, mit Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das gewonnene Produkt zur weiteren Reinigung im hohen Vakuum (0,5—1 mm) destilliert. Noch vorteilhafter ist es, wie ich später fand, die Destillation unter stark vermindertem Druck (5—6 mm) im Wasserstoffstrom vorzunehmen, was mir durch eine im Institut für angewandte Chemie aufgestellte Vakuum-Schieber-Pumpe ermöglicht wurde. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist erheblich besser, da die Destillation im Wasserstoffstrom ohne Bildung braunen Rückstandes von statten geht. Das gewonnene Produkt ist gleich bei der ersten Destillation wasserklar. Mit diesen nach b und c hergestellten Präparaten, welche nach Bedford ein Gemisch von α- und β-Linolensäure beziehungsweise ihrer Ester sind, habe ich die nachfolgenden Untersuchungen über die Konstitution der Linolensäure ausgeführt. Der Einfachheit halber werde ich die Bezeichnung Linolensäure für das Gemisch der beiden Säuren beibehalten.

II.

Darstellung der Ozonide.

a) Linolensäureozonid.

Zur Gewinnung des erforderlichen Ozons diente ein Apparat, bestehend aus einem System von 10 Berthelotröhren[1]) und einem Wechselstromerzeuger (Induktionsapparat) in derselben Anordnung, wie sie in der Dissertation von Patzschke[2]) beschrieben ist. Zunächst war es von Wichtigkeit, die Menge Ozon zu bestimmen, die sich an Linolensäure anlagert. Das geschah durch Auflösen einer bestimmten Menge der Säure in verschiedenen Lösungsmitteln. Dann leitete ich einen 2% Ozon enthaltenden Sauerstoffstrom bei — 20° bis zur Sättigung ein, dampfte das Lösungsmittel im Vakuum bei nicht mehr als 30° ab, bis ich Gewichtskonstanz erhielt, und bestimmte durch Wägung die Gewichtszunahme.

Versuch 1. 0,7168 g Linolensäure wurden in der zehnfachen Menge Hexahydrotoluol gelöst. Diese Mischung, welche mittels Eis und Kochsalz auf — 20° abgekühlt war, wurde fünf Stunden lang ozonisiert. Darauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 20 — 25° abgedampft, bis Gewichtskonstanz erreicht war, was erst nach 8 — 9 Stunden gelang. Die letzten Spuren Lösungsmittel sind außerordentlich schwer aus dem dickflüssigen Ozonid zu entfernen und die Temperatur darf nicht über 30° steigen, weil bei stärkerem Erwärmen Zersetzung eintritt. Die Gewichtszunahme betrug 0,3738 g. Bei einem analog angestellten Versuch ergab 0,7433 g Linolensäure eine Gewichtszunahme von 0,3729 g.

	Gefunden %	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2 + 9O$ (Mol. = 419) %
Angelagerter Sauerstoff	a) 52,2	51,8
	b) 50,2	51,8

Die erhaltene Substanz stellte ein dickes, kaum fließendes, wasserklares Öl dar von stechendem Geruch. Auf dem Platinblech schwach erhitzt verpuffte sie unter Feuererscheinung, und beim Kochen mit Wasser trat Zersetzung unter Aufschäumen ein. Ich konnte in der wässerigen Lösung Wasserstoffsuperoxyd, wenn auch nur schwach, nachweisen. Ferner reduzierte die Lösung ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung und färbte fuchsinschweflige Säure rot. In der mit Wasser gekochten Lösung sind demnach Aldehyde vor-

1) Harries, Ber. **39**, 3667 (1906).

2) „Autoxydation und Oxydation von Trichloräthylen". Halle a. S. 1908, S. 361.

handen, und die durch Einwirkung von Ozon erhaltene Substanz zeigt in der Tat alle charakteristischen Eigenschaften der Ozonide.

Versuch 2. Bei einem anderen Versuche kam Chloroform als Lösungsmittel zur Anwendung. Im übrigen wurde genau so verfahren wie vorher. 0,6163 g Linolensäure addieren 0,3519 g O.

	Gefunden %	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2 + 10\,O$ (Mol. = 435) %
Angelagerter Sauerstoff	57,1	57,5

Hier war also die Zunahme eine erheblich größere als beim ersten Versuch. Von der erhaltenen Substanz versuchte ich eine Verbrennung zu machen. Wie zu erwarten war, verpuffte das Ozonid mehrmals im Rohr. Durch äußerst vorsichtiges Erhitzen gelang es mir aber doch, die Substanz zu analysieren, und ich erhielt Werte, die gut auf ein Linolensäureozonidperoxyd stimmten.

Analyse:

0,1843 g Substanz gaben 0,1212 g H_2O und 0,3296 g CO_2.

	Gefunden %	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_{12}$ (Mol. = 435) %
C	48,77	49,29
H	7,36	6,90

Das in Chloroformlösung gewonnene Peroxyd unterscheidet sich von dem in Hexahydrotoluollösung dargestellten sowohl physikalisch wie chemisch. Das erstere ist bedeutend fester als das Ozonid. Es ist mehr gummiartig und wird erst bei 30° weicher, während das Ozonid noch bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig ist. Es werden also je nach dem Lösungsmittel verschiedene Mengen Sauerstoff addiert. Das aus Versuch 1 gewonnene Ozonid enthält neun addierte Sauerstoffatome, dagegen das aus Versuch 2 gewonnene zehn. Dieses verschiedene Verhalten erklärt sich dadurch, daß sich bei Versuch 1 gewöhnliches Linolensäureozonid gebildet hat, bei Versuch 2 dagegen Linolensäureozonidperoxyd, bei welchem neun Sauerstoffatome sich an die doppelten Bindungen angelagert haben und das zehnte an das freie Sauerstoffatom der Karboxylgruppe gewandert ist. Man hat es nun in der Hand, je nach dem Lösungsmittel Ozonid oder Peroxyd darzustellen.

Analoge Resultate fand Harries bei der Ozonisation der Ölsäure. Er konnte durch Schütteln mit wässeriger Bikarbonatlösung das Peroxyd in das Ozonid verwandeln, was mir bei dem Linolensäureozonidperoxyd nicht gelang, da, wie ich später zeigen werde, das Ozonid bereits durch Schütteln mit kaltem Wasser zersetzt wird.

b) Ozonid des Linolensäureäthylesters.

Das Ozonid des Linolensäureäthylesters wurde analog dem der Linolensäure dargestellt. Ich ozonisierte in Chloroformlösung und erhielt nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels, welche erst durch tagelanges Evakuieren zu erreichen war, eine wasserklare, zähe Substanz.

Analyse.

0,2129 g Substanz gaben 0,1419 g H_2O und 0,3959 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{34}O_{12}$ (Mol. = 462,8)	für $C_{20}H_{34}O_{11}$ (Mol. = 446,9)
%	%	%
C 50,72	51,47	53,30
H 7,46	7,35	7,61

Aus dieser Verbrennung folgt, daß der Linolensäureester wie die Säure selbst in Chloroformlösung 10 Sauerstoffatome addiert.

Schlußfolgerung aus den Ergebnissen der unter a und b beschriebenen Versuche.

Durch die vorstehenden Versuche ist bewiesen, **daß die Linolensäure drei doppelte Bindungen enthalten muß.** welche Frage bis jetzt noch unentschieden war. Denn wenn eine dreifache Bindung vorhanden wäre, so wäre nach den Untersuchungen über Stearolsäure[1]) mit Sicherheit zu erwarten, daß entweder schon beim Ozonisieren Spaltung des Moleküls einträte, oder doch das entstehende Additionsprodukt äußerst unbeständig wäre. Dieses ist aber bei dem Linolensäureozonid durchaus nicht der Fall, da es sich bei 25—30° im Vakuum trocknen und sich sogar analysieren läßt.

III.

Zerlegung der Ozonide durch Wasser.

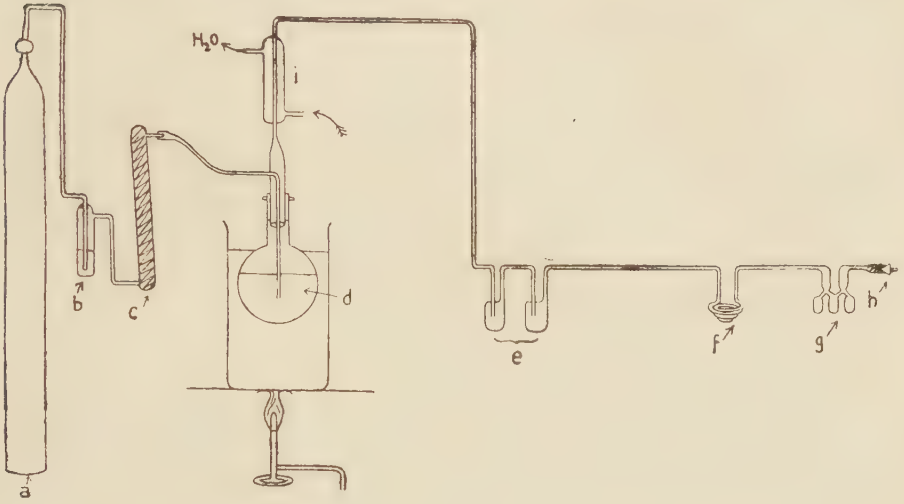
1. Apparat.

Durch Vorversuche stellte ich fest, daß beim Erhitzen der beschriebenen Ozonide mit Wasser sich Kohlensäure entwickelte, welche durch Trübung von Barytwasser nachgewiesen wurde, und daß außerdem leichtflüchtige Aldehyde entwichen. Ich mußte daher bei der Konstruktion eines Zersetzungsapparates darauf bedacht sein, diese flüchtigen Bestandteile getrennt aufzufangen. Der Zer-

1) C. Thieme, Dissertation, Kiel 1906; Harries, Ber. **40**, 4906 (1907).

setzungsapparat, den ich zur Isolierung und quantitativen Bestimmung der Spaltungsprodukte benutzte, war folgendermaßen beschaffen.

In dem Gefäß *d* wurde das Ozonid mit destilliertem Wasser durch siedendes Wasser erhitzt. Die flüchtigen Aldehyde passierten einen Kühler *i* und wurden in den Gefäßen *e*, welche durch Eis und Kochsalz auf — 20° abgekühlt waren, kondensiert. Die Glasschlange *f*, welche mit fester Kohlensäure und Alkohol gekühlt wurde, diente zum Kondensieren der letzten mitgerissenen Aldehyddämpfe. In dem



Skizze 1.

a = Wasserstoffflasche.
b = Flasche mit konz. Schwefelsäure.
c = Ätzkalitrockenturm.
d = Zersetzungskolben.
e = Kondensgefäße für die flüchtigen Aldehyde.
f = Kondensschlange.
g = Kaliapparat.
h = Chlorcalciumrohr.
i = Kühler.

Kaliapparat *g* wurde die entwickelte Kohlensäure absorbiert. Während der ganzen Zersetzung durchstrich ein langsamer Wasserstoffstrom den Apparat und führte die Gase in die Kondensgefäße.

2. Zerlegung des Linolensäureozonidperoxydes durch heißes Wasser.

9,3808 g Linolensäure wurden ozonisiert, das entsandene Ozonid mit 200 ccm Wasser im beschriebenen Zersetzungskolben mit Rückflußkühler durch siedendes Wasser erhitzt. Als das Wasser im Kolben eine Temperatur von 60 — 70° erreicht hatte, machte sich lebhafte Zersetzung des Ozonides unter starker Schaumbildung bemerkbar. Bald konnte man auch im Kaliapparat eine deutliche Absorption der Gas-

blasen wahrnehmen. Nach etwa einer Stunde hörte die Schaumbildung auf, aber erst nach dreistündigem Erhitzen im Wasserstoffstrome wurde der Versuch abgebrochen. In dem Zersetzungskolben befand sich auf dem Wasser schwimmend ein gelbliches Öl. Nach längerem Stehen schied sich aus der wässerigen Lösung noch eine weiße, feste Masse aus. Öl und feste Substanz wurden durch Filtrieren von dem Wasser getrennt. Sie wogen zusammen 4,5722 g. Das Filtrat roch stechend und zeigte die oben beschriebenen Aldehydreaktionen. In den Kondensgefäßen *e* hatte sich eine leicht bewegliche, nach Acetaldehyd äußerst stechend riechende Flüssigkeit angesammelt, die 1,5711 g wog. Der Kaliapparat hatte 1,0382 g an Gewicht zugenommen.

Wie dieser Versuch zeigt, war das Ozonid zerfallen in einen in Wasser unlöslichen bezw. schwerlöslichen Teil, einen flüchtigen und einen wasserlöslichen Teil.

a) Untersuchung der wasserunlöslichen Spaltungsprodukte. Nachweis von Azelainsäure und Halbaldehyd der Azelainsäure.

Das wasserunlösliche Spaltungsprodukt bestand, wie bereits erwähnt, aus einem dickflüssigen Öl und einer festen, erst beim Erkalten der wässerigen Flüssigkeit ausgefallenen Masse.

α) Die auskristallisierte, weiße Masse schmolz bei 85—91° und reagierte sauer. Beim Titrieren verbrauchten 0,3342 g Substanz 35,1 ccm $\frac{N}{10}$ $Ba(OH)_2$. Hieraus berechnet sich das Äquivalentgewicht der Säure zu 95. Das Äquivalentgewicht der Azelainsäure beträgt 93. Der unscharfe Schmelzpunkt zeigte, daß die Säure nicht rein war. In der Annahme, daß die Verunreinigung aus einem Aldehyd bestehen würde, oxydierte ich die Substanz mit verdünnter, alkalischer Permanganatlösung. Beim Ansäuern kristallisierte Säure aus, die bei 103—105° schmolz und nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser den scharfen Schmelzpunkt von 106° annahm. Die Analyse ergab:

0,1681 g Substanz gaben 0,1279 g H_2O und 0,3535 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$ (Mol. = 186,71)
%	%
C 57,35	57,41
H 8,51	8,57

Schmelzpunkt, Molekulargewichtsbestimmung und Analyse beweisen, daß hier Azelainsäure vorliegt.

β) Das zweite wasserunlösliche Spaltungsprodukt, ein Öl, ist bei gewöhnlicher Temperatur von fester Masse durchsetzt. Es reagiert

ebenfalls sauer, zeigt aber auch die Reaktionen eines Aldehydes. Mit fuchsinschwefliger Säure färbt es sich rot und in Sodalösung ist es klar löslich. Durch Säuren wird es aus der alkalischen Lösung wieder gefällt. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung geht es unter geringen Verlusten in eine feste Säure über, welche aus Wasser zweimal umkristallisiert, sich in glänzenden Blättchen abscheidet und den Schmelzpunkt 106—106,5° besitzt. Von dieser Substanz wurde folgende Elementaranalyse ausgeführt:

0,2164 g Substanz gaben 0,1674 g H_2O und 0,4546 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$ (Mol. = 186,71)
%	%
C 57,29	57,41
H 8,65	8,57

Schmelzpunkt und Verbrennung zeigen, daß die untersuchte Substanz Azelainsäure ist. Das halbfeste Öl stellt also den Halbaldehyd der Azelainsäure dar, der durch Oxydation leicht in die zweibasische Säure übergeht.

b) Untersuchung der flüchtigen Zersetzungsprodukte des Ozonides.

Das Gas, welches beim Kochen des Ozonides mit Wasser entweicht, besteht, wie bereits bemerkt, zum Teil aus Kohlensäure, die durch Trübung einer Barytwasserlösung nachgewiesen wurde. Quantitativ bestimmt wurde sie durch Absorption in einem Kaliapparat.

Die in den Kondensgefäßen *e* aufgefangene Flüssigkeit bestand aus einer leicht flüchtigen, intensiv nach Acetaldehyd riechenden Substanz, welche bei nochmaliger Destillation zwischen 20 und 60° überging. Ihr Erstarrungspunkt lag zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und des schmelzenden Äthers. Bei letzterer Temperatur (— 117°) war die Masse zähflüssig. Die wässrige Lösung zeigte Aldehydreaktionen, sie reduzierte ammoniakalische Silberlösung, rötete fuchsinschweflige Säure und lieferte mit salzsaurer Paranitrophenylhydrazinlösung sofort ein gelbes Kondensationsprodukt. Eine spezifische Reaktion auf Acetaldehyd[1]), nämlich die Blaufärbung der wässerigen Lösung bei Zusatz von Nitroprussidnatrium und einem aliphatischen sekundären Amin (Diäthylamin) wurde in intensiver Weise erhalten. Ich kondensierte den gesamten Aldehyd mit salzsaurer Paranitrophenylhydrazinlösung. Das Hydrazon fiel nach fünfmaligem Umkristallisieren aus verdünntem 60prozentigem Alkohol in Form rötlichgelber, glänzender Nädelchen aus, die zuletzt einen konstanten Schmelzpunkt von 124,5—125,5° zeigten.

1) Simon, C. r. **125**, 1105, vgl. Beilstein Ergbd. I, 471.

Analyse.

0,1915 g Substanz gaben 0,0937 g H_2O und 0,3809 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$ (Mol. = 177,8)
%	%
C 54,25	53,58
H 5,47	5,06

Eine andere auf gleichem Wege hergestellte Substanzprobe vom Schmelzpunkt 124—125° gab folgende Zahlen:

0,1544 g Substanz gaben 0,0780 g H_2O und 0,3076 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_3O_2$ (Mol. = 177,8)
%	%
C 54,33	53,58
H 5,65	5,06

Die Analysen weisen darauf hin, daß der Acetaldehyd vermischt war mit einer kohlenstoffreicheren Substanz. Der weitere Verlauf der Untersuchung wird zeigen, welcher Art diese Substanz war.

c) Untersuchung des wasserlöslichen Teiles der Zersetzungsprodukte des Ozonides.

Aus Vorversuchen hatte ich erkannt, daß beim Abdestillieren der bei der Ozonidzersetzung erhaltenen wässrigen Lösung über freier Flamme ein unscheinbarer, verharzter, geringer Rückstand blieb. Das Destillat zeigte Aldehydreaktionen. Es gab ölige Ausscheidungen mit Phenylhydrazin und mit Paranitrophenylhydrazin. Hieraus folgt, daß der wasserlösliche Teil mit Wasserdämpfen flüchtig ist, stärkeres Erhitzen aber nicht unzersetzt vertragen kann. Ich ließ daher bei dem hier beschriebenen Zersetzungsversuch die wässrige Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten und erhielt als Rückstand 2,2663 g eines gelblichen, stechend riechenden Öles von aldehydischen und sauren Eigenschaften. Es wurde versucht, dieses Öl im Vakuum zu destillieren; da die Menge hierfür zu gering schien, wurde sie mit 4 g Rückstandsöl gleicher Darstellung vereinigt. Der Versuch, welcher mit aller Vorsicht im Luftbad bei einem Druck von nur 2—3 mm ausgeführt wurde, mißlang indessen. Schon bei einer Außentemperatur von 30—40° begann die Flüssigkeit heftig zu stoßen und sich zu bräunen. Es destillierte nichts über. Beim Steigern der Temperatur stellte sich heftiges Spritzen und Stoßen ein, das Vakuum fiel, das Öl zersetzte sich, färbte sich dunkelbraun und verharzte. Ich hatte kein Destillat erhalten. Das Harz kochte ich mit Wasser aus. Beim Eindampfen der Lösung kristallisierte eine geringe Menge Substanz aus, die sich als Azelainsäure erwies.

Dieser Destillationsversuch hatte also das negative Resultat, daß das wasserlösliche Öl auch im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig ist. Die Natur des Öles blieb vorläufig unaufgeklärt.

In quantitativer Hinsicht hatte die im vorstehenden beschriebene Untersuchung der Zersetzung von Linolensäureozonidperoxyd durch siedendes Wasser folgendes Ergebnis:

Angewandte Linolensäure	9,3808 g
Zersetzungsprodukte:	
Wasserunlöslicher Teil (Azelainsäure und Halbaldehyd der Azelainsäure) . . .	4,5722 „
Flüchtiger Teil (Aldehyd)	1,5711 „
„ „ (Kohlensäure)	1,0382 „
Wasserlöslicher Teil	2,2663 „
Summa	9,4478 g

Ein zweiter, ganz analoger Zersetzungsversuch ergab:

Angewandte Linolensäure	9,9054 g
Zersetzungsprodukte:	
Wasserunlöslicher Teil	4,3366 „
Flüchtiger Teil (Aldehyd)	1,3478 „
„ „ (Kohlensäure)	1,1292 „
Wasserlöslicher Teil	2,3865 „
Summa	9,2001 g

Die aus weiteren Versuchen erhaltenen Mengen an Zersetzungsprodukten stimmten mit den hier verzeichneten nahe überein. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß bei der Zersetzung mit Wasser nach dem eingeschlagenen Verfahren nur geringe Mengen Substanz verloren gehen.

3. Zerlegung des Linolensäureesterozonides ($C_{20}H_{34}O_{12}$) durch heißes Wasser.

Da ich von dem Verhalten des Linolensäureäthylesterozonides bei der Zersetzung namentlich in bezug auf den wasserunlöslichen Teil der Spaltungsprodukte weitere Aufschlüsse erwartete, so wurde auch dieses Ozonid der Zersetzung mit heißem Wasser unterworfen. Die Versuchsbedingungen waren im übrigen genau dieselben wie bei dem Linolensäureozonid. Aus einer Reihe von Versuchen gebe ich den folgenden ausführlich wieder.

6,100 g Linolensäureäthylester wurden in Chloroformlösung in oben beschriebener Weise ozonisiert. Das erhaltene Ozonid wurde im Zersetzungsapparat (Seite 11) mit 150 ccm Wasser gespalten und die Zersetzungsprodukte in gleicher Weise aufgearbeitet, wie dies unter 2 geschildert ist. Die Ausbeuten waren:

Angewandte Substanz	6,1000 g
Zersetzungsprodukte:	
Wasserunlöslicher Teil	3,6435 „
Flüchtiger Teil (Aldehyd)	0,7213 „
„ „ (Kohlensäure)	0,5628 „
Wasserlöslicher Teil	1,3310 „
Summa	6,2586 g

a) Untersuchung des wasserunlöslichen Teiles. Nachweis von Halbaldehyd des Azelainsäuremonoäthylesters und von Azelainsäuremonoäthylester.

Zum Unterschied von 2 bestand hier der wasserunlösliche Teil nur aus Öl. Es schied sich aus der Zersetzungsflüssigkeit beim Erkalten keine Azelainsäure aus. Das auf der Lösung schwimmende Öl wurde nach der Trennung von der wässrigen Lösung mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt. Es ging ein Teil in Lösung. Das zurückbleibende Öl (1,65 g) wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Die alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit dem Öle vereinigt und mit Chlorcalcium getrocknet (Substanz α). Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schied sich zuerst ein dickflüssiges, bald nachher erstarrendes Öl (0,47 g) aus, welches sofort abfiltriert wurde (Substanz β). Das Filtrat ließ beim Stehen eine andere Substanz (0,91 g) auskristallisieren (Substanz γ).

Substanz β), eine wachsartige, niedrig schmelzende Masse von heller Farbe, wurde zur Reinigung mit Wasser ausgekocht und dann im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet.

Analyse:

0,1135 g Substanz gaben 0,0901 g H_2O und 0,2539 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$ (Mol. = 214,5)
%	%
C 61,01	61,07
H 8,88	9,32

Die Substanz gab nach dem Verseifen Azelainsäure. Diese Tatsache und die Analyse beweisen, daß der Körper β) Monoäthylester der Azelainsäure ist.

Substanz γ) wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und zeigte dann den scharfen Schmelzpunkt 106,5—107°. Es lag Azelainsäure vor, deren Entstehen man sich durch die verseifende Einwirkung der Sodalösung auf den Monoäthylester der Azelainsäure erklären kann.

Substanz α) wurde nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Es ging fast ohne Rückstand ein wasserklares, angenehm

riechendes Öl von Aldehydcharakter über. Es vereinigte sich mit Natriumbisulfitlösung zu einer festen Substanz, schwärzte ammoniakalische Silberlösung und färbte fuchsinschweflige Säure dunkelviolett.

Analyse.

0,2032 g Substanz gaben 0,1867 g H_2O und 0,4878 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_3$ (Mol. = 198,65).
%	%
C 65,47	65,95
H 10,28	10,07

Aus dieser Verbrennung folgt unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Öles, daß hier der Halbaldehyd des Azelainsäuremonoäthylesters vorliegt.

Die Untersuchung der wasserunlöslichen Spaltungsprodukte des Esters hat also ergeben, daß dieselben aus einem Gemisch von Monoäthylester der Azelainsäure und von Halbaldehyd des Azelainsäuremonoäthylesters bestehen. Der Menge nach fand ich in dem gesamten wasserunlöslichen Öl (3,6435 g) 1,65 g Halbaldehyd des Azelainsäureesters, 0,47 g Azelainsäureäthylester und 0,91 g freie Azelainsäure, insgesamt 3,039 g.

b) Untersuchung des flüchtigen Teiles der Zersetzungsprodukte des Esterozonides.

Diese Untersuchung ergab dieselben Resultate, wie ich sie bei den flüchtigen Zersetzungsprodukten des Linolensäureozonidperoxydes erhalten habe. Die unverkennbar nach Acetaldehyd riechende Substanz gab mit Paranitrophenylhydrazin ein Kondensationsprodukt, dessen Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkristallisieren nicht höher als 124,5—125° stieg. Der Aldehyd gab auch die für Acetaldehyd charakteristische Blaufärbung mittels Nitroprussidnatrium und Diäthylamin. Für weitere Untersuchungen reichte das bei dieser Zersetzung erhaltene Material nicht aus.

c) Untersuchung des wasserlöslichen Teiles der Zersetzungsprodukte.

Durch Abdampfen der wässrigen Lösung im Vakuum wurde wie bei dem unter 2c) beschriebenen Versuch auch hier ein dickflüssiges Öl als Rückstand erhalten. Elementaranalysen verschiedener, analog hergestellter Proben dieses Rückstandsöles gaben keine einheitlichen Werte. Es lag jedenfalls ein Gemisch vor, welches sich selbst durch fraktionierte Destillation im Vakuum nicht hatte trennen lassen, wie aus dem mißlungenen Versuch 2c) hervorgegangen ist. Ich suchte nun durch Oxydation des Öles nähere Aufklärung über seine Natur zu

erlangen. Die Dialdehyde und Aldehydsäuren, aus denen das dicke Öl wahrscheinlich bestand, mußten durch Oxydation in zweibasische Säuren übergehen, die voraussichtlich leichter zu identifizieren waren. Zunächst versuchte ich, das Öl mit Silberoxyd in ammoniakalischer und auch in schwachsaurer Lösung zu oxydieren. Ich konnte indessen als Oxydationsprodukt nur azelainsaures Silber isolieren. Verdünnte Permanganatlösung und Bromwasser wurden ebenfalls ohne Erfolg versucht. Die Substanz war äußerst empfindlich gegen Oxydationsmittel und wurde durch diese meist zu Kohlensäure und Essigsäure abgebaut. Bessere Resultate erhielt ich erst, als ich Stickoxyde als Oxydationsmittel anwandte.

2,3850 g Substanz wurden in 100 ccm Wasser gelöst, und durch diese mittels Eis gekühlte Lösung wurde zwei Stunden lang ein Strom von Stickoxyden geleitet, der aus arseniger Säure und Salpetersäure gewonnen war. Ich erhielt als Rückstand nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad eine weiße, kristallinische Substanz (2,0149 g), welche saure Eigenschaften besaß und zwischen 70—80° schmolz. Diese Substanz stellte sich als ein Gemenge verschiedener Säuren heraus. Beim Titrieren bemerkte ich, daß sie ein schwer lösliches Bariumsalz lieferte. Dieses wurde isoliert und sein Bariumgehalt durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure bestimmt:

0,3687 g Substanz gaben 0,3578 g $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $BaC_2O_4 + H_2O$ (Mol. = 241,6)
%	%
Ba 57,12	56,45.

Der Rest des ausgeschiedenen Bariumsalzes wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure gekocht, die Lösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand, eine weiße, kristallinische Masse, schmolz bei 96—99°. Auf einem Platinblech erhitzt, schmolz die Säure und zeigte nach dem Erstarren einen um 50° höheren Schmelzpunkt. Im Schmelzpunktröhrchen sublimierte die Substanz in Säulen. Nach vierstündigem Erhitzen im Trockenschrank auf 70—75° wurde der Schmelzpunkt konstant. Er war jetzt, offenbar infolge Entweichens von Kristallwasser, auf 186—187° gestiegen. Dieses ganze Verhalten sowie die Bariumbestimmung beweisen, daß Oxalsäure vorliegt.

Das Filtrat des analysierten, schwer löslichen Bariumsalzes enthielt, wie oben angedeutet, noch leicht lösliche Bariumsalze. Sie wurden durch Eindampfen in einer Menge von 2,87 g isoliert. Aus einer kleinen Probe wurde die Säure abgeschieden, welche indessen wenig konstant zwischen 80—86° schmolz. Die Hauptmenge der

löslichen Bariumsalze prüfte ich nach der von Vorländer[1]) angegebenen Methode auf Adipinsäure. Ich destillierte das Bariumsalz aus einer kleinen Retorte, löste das flüssige Destillat in Alkohol auf, fügte eine geringe Menge frisch destillierten Benzaldehydes hinzu und versetzte mit verdünnter Natronlauge (10%). Es wurde dann Wasser bis zur Trübung hinzugefügt und geschüttelt. Nach einiger Zeit schied sich eine braune, feste Masse ab. Sie wurde abfiltriert, auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt so 0,04 g in Form glänzender, gelber Nädelchen, die, mit konz. Schwefelsäure in kleinen Mengen auf einem Uhrglas verrieben, sich mit roter Farbe lösten. Sie addierten Brom und dieses Bromprodukt gab mit konz. Schwefelsäure keine Rotfärbung. Der Schmelzpunkt der Substanz lag scharf bei 189°. Diese Resultate beweisen, daß ich die Dibenzalverbindung des Ketopentamethylens dargestellt hatte. Hiermit hatte ich Adipinsäure indirekt im Oxydationsprodukt des wasserlöslichen Teiles nachgewiesen.

Schlußfolgerungen.

Aus den Ergebnissen der bisher beschriebenen Spaltungsversuche läßt sich für die Konstitution der Linolensäure ein Schluß mit Sicherheit ziehen. Die Tatsache, daß nach Versuch 2a reichliche Mengen von Azelainsäure und Halbaldehyd der Azelainsäure als Spaltungsprodukte nachgewiesen wurden, beweist, daß das Linolensäuremolekül die Kette: $\mathbf{H \cdot C—(CH_2)_7—C\equiv}$ enthalten muß. Nach diesem Versuch bleibt es noch unentschieden, ob diese Kette in der Mitte oder aber an dem einen Ende des Moleküls sich befindet. Durch den Versuch 3a, welcher als Spaltungsprodukte des Linolensäureesterozonides Azelainsäuremonoäthylester und den Halbaldehyd dieses Säureesters ergibt, wird nun die Stellung jener Kette im Molekül genau bestimmt. Sie muß die zweite Hälfte des Linolensäuremoleküls bilden; und diese zweite Hälfte muß folgendermaßen konstruiert sein:

$$\mathbf{R \cdot CH = CH — (CH_2)_7 — COOH.}$$

Die erheblichen Mengen, die an den erwähnten Spaltungsprodukten gewonnen wurden, lassen ferner den Schluß zu, daß sowohl der α- wie der β-Linolensäure die obige Konstitution zukommen muß. Denn aus 6,100 g Linolensäureäthylester wurden er-

1) Vorländer und Hobohm, Ber. **29**, 1836 (1896); Metzner und Vorländer, Ber. **31**, 1885 (1898).

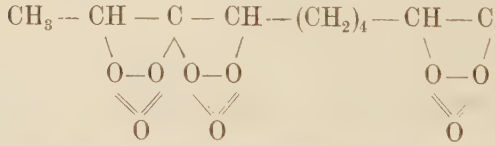
halten 3,643 g wasserunlösliche Spaltungsprodukte (Halbaldehyd des Azelainsäureester + Azelainsäureester + Azelainsäure). Der Theorie nach müssen 6,100 g Linolensäureäthylester 3,985 g Halbaldehyd des Azelainesters ergeben. Diese Werte zeigen augenscheinlich nahe Übereinstimmung. Was nun die weiteren von mir nachgewiesenen Spaltungsprodukte betrifft, so muß die Oxalsäure für die Konstitutionsfrage außer Betracht bleiben. Sie ist ein sekundäres Abbauprodukt, das erst durch die oxydierende Wirkung der Stickoxyde in wässriger Lösung entstanden ist. Wäre dies nicht der Fall, das heißt, wäre der Aldehyd der Oxalsäure, Glyoxal, in dem wasserlöslichen Öl vorhanden, so müßte ein Teil desselben bei dreistündigem Kochen in der Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Zersetzungsflüssigkeit bereits zu Oxalsäure oxydiert sein. Diese müßte durch Chlorcalcium in essigsaurer Lösung nachzuweisen sein, was mir indessen niemals bei der Untersuchung des wasserlöslichen Teiles gelang, obwohl ich nach jeder Zersetzung diesen Teil auf Oxalsäure prüfte.

Die übrigen von mir nachgewiesenen Zersetzungsprodukte, nämlich Acetaldehyd, Kohlensäure und Adipinsäure schienen den Schluß zu rechtfertigen, daß die Linolensäure ein Allenderivat wäre von der Formel:

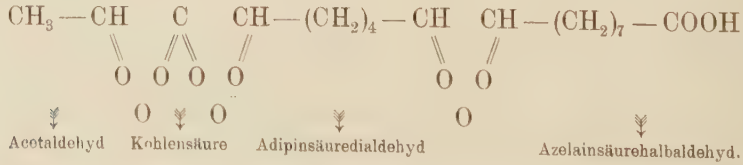
I. $CH_3-CH=C=CH-(CH_2)_4-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ oder:

II. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_4-CH=C=CH-(CH_2)_7-COOH$.

So müßte nach der ersten Formel ein Ozonid:



entstehen, welches beim Kochen mit Wasser in folgender Weise zerfallen würde:



Diese Auffassung schien dadurch besonders gestützt zu werden, daß die gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure stets ziemlich genau einem Molekül Linolensäure entsprachen.

Gleichwohl bestanden Bedenken, daß eine solche Schlußfolgerung richtig war. Hatte ich doch die Adipinsäure oder ihren Dialdehyd,

Verbindungen, welche, wenn jene Auffassung richtig war, in sehr erheblicher Menge entstehen mußten, direkt nicht nachweisen können. Ferner bestanden die flüchtigen Aldehyde nur zum Teil aus Acetaldehyd. Dieser schien mit einem höheren Homologen, über dessen Natur ich noch vollständig im unklaren war, gemischt zu sein.

Der weitere Verlauf der Untersuchung hat in der Tat ergeben, daß diese Bedenken durchaus gerechtfertigt waren.

4. Zerlegung des Ozonides in der Kälte.

Die bisherigen Spaltungsversuche der Ozonide wurden ausgeführt mit Wasser bei etwa 100°. Der Gedanke lag nahe, die Spaltung auch bei niedriger Temperatur zu versuchen, da in der Wärme, zumal bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, ein weiterer Abbau der Spaltungsprodukte leicht möglich war und namentlich die Bildung von Kohlensäure hierauf zurückgeführt werden konnte. Ich versuchte daher, ob sich das Ozonid auch mit kaltem Wasser zersetzte.

a) Vorversuch.

Zu einem orientierenden Versuche schmolz ich einige Gramm Linolensäureesterozonid mit 50 ccm Wasser in ein starkwandiges Glasrohr ein und ließ es drei Tage lang, umgeben von einem eisernen Mantel, unter häufigem Umschütteln liegen. Beim Öffnen des Rohres fand ich, daß im Innern kein Druck vorhanden war. Hätte sich Kohlendioxyd in einer auch nur einigermaßen den früheren Versuchen entsprechenden Menge entwickelt, so hätte der Druck im Rohr sehr stark sein müssen. Gleichwohl war eine teilweise Zersetzung des Ozonides eingetreten, wie sich aus der nachfolgend beschriebenen Verarbeitung ergibt.

Der Inhalt des Rohres bestand aus wässeriger Flüssigkeit und Öl. Die erstere wurde abgehebert und zur vollständigen Klärung von etwas suspendiertem Öl durch ein feuchtes Filter gegossen. Um jeden Abbau durch zu energische Oxydation zu vermeiden, wählte ich für diesen Versuch als Oxydationsmittel den Sauerstoff der Luft. Ich goß die Lösung auf einen entfetteten Filtrierpapierstreifen, der an einem Glashaken aufgehängt war. War die Flüssigkeit verdunstet, so goß ich neue Mengen auf den Streifen, bis sich nach etwa acht Stunden die gesamten 50 ccm Lösung auf dem Papier befanden. Ich ließ jetzt während dreier Tage die Luft auf die so in sehr feiner Verteilung sich befindende Substanz einwirken. Darauf extrahierte ich den Streifen 6 Stunden lang mit Äther im Soxhletapparat, verdunstete den

Äther und erhielt einen Rückstand, der bei 100° ein gelbliches Öl bildete, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen teilweise erstarrte. Ich strich diese Substanz auf Ton, kochte sie dann mehrmals mit Benzol aus und erhielt eine weiße, feste Masse, die bei 130—131° schmolz und, über diese Temperatur erhitzt, sich zersetzte. Da dieser Schmelzpunkt mit dem der Malonsäure übereinstimmt, habe ich mit der gewonnenen Substanz eine für jene Säure charakteristische Reaktion angestellt, indem ich sie mit Essigsäureanhydrid kochte und die erhaltene Lösung mit Eisessig verdünnte. Es trat intensive Fluoreszenz auf. Diese Resultate deuten bereits entschieden auf das Vorhandensein von Malonsäure als Spaltungsprodukt hin. — Das abgetrennte Öl enthielt noch unzersetztes Ozonid, weil es mit Wasser gekocht unter Schaumbildung sich zersetzte und auf Platinblech erhitzt heftig verpuffte.

b) Quantitativer Spaltungsversuch mit kaltem Wasser. Definitiver Nachweis von Malonsäure.

Versuch a) wurde in größerem Maßstabe und unter sorgfältiger Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse wiederholt.

Das Ozonid aus 15 g Linolensäureester wurde mit 150 ccm Wasser in einer festverschlossenen Glasflasche drei Tage lang im Schüttelapparat durchgeschüttelt. Dann wurde, wie oben beschrieben, die wässrige Lösung auf Papierstreifen gegossen und an der Luft vier Tage oxydiert. Das Papier wurde darauf zehn Stunden lang mit Äther im Soxhletapparat extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers erhielt ich 2,424 g festen Rückstand. Der Papierstreifen war vollständig extrahiert, denn nach abermaliger Extraktion mit Alkohol erhielt ich keinen bemerkenswerten Rückstand mehr. Die gewonnene Substanz gab noch Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, aber kein festes Kondensationsprodukt mit Paranitrophenylhydrazin. Nach Absaugen auf poröser Tonplatte gewann ich 0,92 g feste, weiße Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 124—127° lag. Nach dreimaligem Auskochen mit Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 130,5—131,5°. Die Substanz gab die erwähnte Fluoreszenzreaktion und zersetzte sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Sie wurde analysiert.

Analyse:

0,1982 g Substanz gaben 0,0752 g H_2O und 0,2532 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_4$ (Mol. = 103,25)
%	%
C 34,84	34,61
H 4,24	3,87

Diese Resultate beweisen, daß reine Malonsäure gewonnen worden war, die im Rohprodukt sehr wahrscheinlich mit Malonsäuredialdehyd und Halbaldehyd der Malonsäure verunreinigt war.

Das wasserunlösliche Ozonid wurde noch zweimal mit je 150 ccm Wasser, jedesmal drei Tage lang ausgeschüttelt und die wässrige Lösung genau wie oben verarbeitet. Ich erhielt noch 0,49 g und zuletzt 0,201 g Rückstand, bestehend aus Malonsäure und ihren Aldehyden.

Es war nun zu erwarten, daß das mit Wasser ausgeschüttelte Ozonid noch die bei heißer Zersetzung nachgewiesenen Derivate der Azelainsäure enthalten würde. Ich hatte durch Vorversuche festgestellt, daß der Äthylester der Azelainsäure ebenso wie der Halbaldehyd des Azelainsäureesters in einer Mischung von 1 Vol. Essigäther und 2 Vol. Ligroin löslich ist, während sich das Ozonid des Linolensäureäthylesters in dieser Mischung sehr wenig löst. Daher löste ich das mit Wasser ausgeschüttelte Ozonid in Essigäther auf und versetzte mit der doppelten Menge Ligroin (Siedepunkt unter 50°). Es schied sich ein dickes, farbloses Öl am Boden des Gefäßes aus. Ich goß die übergeschichtete Flüssigkeit ab und wiederholte das Lösen in Essigäther und Ausfällen mit Ligroin dreimal. Dann trocknete ich das Ozonid im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin bis zur Gewichtskonstanz. Von der so erhaltenen zähen Masse (6,43 g) mit den charakteristischen Eigenschaften eines Ozonides wurde folgende Verbrennung ausgeführt:

Analyse:

0,1782 g Substanz gaben 0,1165 g H_2O und 0,3327 g CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{34}O_{12}$ (Mol. = 462,76)	Berechnet für $C_{20}H_{34}O_{11}$ (Mol. = 446.88)
	%	%	%
C	50,92	51,47	53,30
H	7,31	7,35	7,61

Die gefundenen Zahlen stimmen genau überein mit den Werten des oben beschriebenen Esterozonidperoxydes.

Die vom Ozonid abgegossene, klare Flüssigkeit destillierte ich ab. Der ölige Rückstand wurde mit Sodalösung behandelt und ging teilweise in Lösung. Der alkaliunlösliche Teil zeigte Aldehydreaktionen. Die Lösung schied beim Ansäuern Azelainsäure aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 106—106,5° schmolz. Der durch die Essigäther-Ligroin-Mischung gelöste Anteil war also identisch mit den bei Versuch III, 3a (S. 16) in der Wärme erhaltenen wasserunlöslichen Spaltungsprodukten.

c) Nachweis von Propionaldehyd als Spaltungsprodukt.

Flüchtige Aldehyde hatten bei Versuch b nicht isoliert werden können, da die wässrige Lösung, in der sie enthalten waren, auf Papierstreifen verdunstet worden war. Hierbei war übrigens ein intensiver, essigsäureartiger Geruch aufgefallen. Um nun speziell auf niedere Aldehyde zu prüfen, wurde eine Zersetzung von Linolensäureesterozonid analog den Versuchen a und b wiederholt. Die von dem Öl getrennte wässrige Lösung gab mit Nitroprussidnatrium und Diäthylamin auffallenderweise keine Blaufärbung, lieferte hingegen ein Kondensationsprodukt mit p-Nitrophenylhydrazin. Ich destillierte nun die wässrige Lösung auf einem Wasserbad im Wasserstoffstrom. Die zuerst übergehenden 20 ccm Destillat zeigten jetzt Acetaldehydreaktion. Das Kondensationsprodukt mit p-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 119 bis 120,5°.

Analysen:

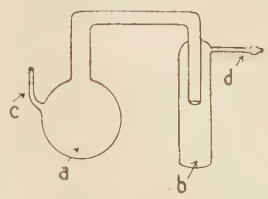
I. 0,0911 g Substanz gaben 0,0447 g H_2O und 0,1835 g CO_2,
II. 0,2104 g Substanz gaben 0,1060 g H_2O und 0,4239 g CO_2.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9N_3O_2$	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_2$
	I	II	(Mol. = 177,83)	(Mol. = 191,74)
	%	%	%	%
C	54,94	54,95	53,58	55,90
H	5,49	5,64	5,06	5,74

Die erhaltenen Werte sowie der niedrige Schmelzpunkt weisen unverkennbar auf ein Hydrazon hin, welches nicht allein aus Acetaldehyd, sondern aus einem in größeren Mengen vorhandenen, kohlenstoffreicheren Aldehyd entstanden sein muß. Ich prüfte daher das wässrige Destillat nach der von E. Fischer[1]) angegebenen Weise auf Propionaldehyd. Ein Teil des Destillates wurde mit Phenylhydrazin versetzt. Die Mischung erhitzte sich von selbst. Dann wurde mit verdünnter Essigsäure das überschüssige Phenylhydrazin gelöst, und das rückständige, braune Öl mit Chlorzink auf 180° im Reagensglas erhitzt. Beim Erkalten entströmte dem Gläschen der widerliche Skatolgeruch, welcher beim Aufbewahren des Gefäßes monatelang mit gleicher Stärke anhielt. Die Reaktion wurde mit der des reinen Propionaldehyds verglichen und identisch befunden, während ein Kontrollversuch mit Acetaldehyd diesen charakteristischen Geruch nicht ergab. So hatte ich qualitativ Propionaldehyd als Spaltungsprodukt nachgewiesen.

1) Ber. **22**, 104 (1889), Fußnote.

Die Beobachtung, daß Acetaldehyd erst nach dem Erhitzen der wässerigen Lösung im Destillat nachgewiesen werden konnte, mußte zu der Annahme führen, daß Acetaldehyd überhaupt kein direktes Spaltungsprodukt, sondern erst sekundär bei dem Erhitzen entstanden war. Die Isolierung des reinen Propionaldehydes in der Kälte gelang mir mit Hilfe des aufgezeichneten kleinen Glasapparates.



Gefäß *a* wurde durch Tubus *c* mit der Lösung gefüllt. *c* wurde dann zugeschmolzen, *d* mit der Vakuumpumpe verbunden und *b* mit flüssiger Luft gekühlt. Jetzt wurde evakuiert bis auf 2—3 mm und bei *d* ebenfalls zugeschmolzen. Nach 5—6 Stunden war ein beträchtlicher Teil überdestilliert. Das Destillat roch genau wie Propionaldehyd und gab starke Aldehydreaktionen. Ich versetzte es mit p-Nitrophenylhydrazin und erhielt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (60 %) ein gelbes Hydrazon, welches bei 121 - 122,5° schmolz. Das zum Vergleich dargestellte p-Nitrophenylhydrazon des reinen Propionaldehyds schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 124—124,5°. Die erhaltene Substanz vom Schmelzpunkt 121—122,5° wurde analysiert.

Analyse:

0,1810 g Substanz gaben 0,0866 g H_2O und 0,3684 g CO_2.

Gefunden		Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$ (Mol. = 191,74)
%		%
C	55,51	55,90
H	5,35	5,74

Diese Elementaranalyse beweist, daß als flüchtiger Aldehyd in der wässrigen Zersetzungsflüssigkeit sich Propionaldehyd befindet.

Schlußfolgerungen.

Durch die Versuche 4a und b ist nachgewiesen, daß ein Teil des Linolensäureesterozonides sich bereits mit kaltem Wasser bei mehrtägigem Schütteln zersetzt, und daß hierbei als Spaltungsprodukte Malonsäure, Propionaldehyd und Halbaldehyd des Azelainsäureesters auftreten. Daß tatsächlich nur ein Teil des Ozonides unter diesen Bedingungen zersetzt wird und nicht etwa das gesamte Ozonid teilweise (d. h. auf die Art, daß nur an zwei, nicht aber an allen Ozonanlagerungsstellen Spaltung eintritt), geht aus der Verschieden-

artigkeit der erhaltenen drei Spaltungsprodukte sowie namentlich aus der Analyse des nach Behandlung mit Wasser isolierten, unzersetzt gebliebenen Linolensäureesterozonidperoxydes hervor. Hieraus muß die erste Schlußfolgerung gezogen werden, daß tatsächlich in dem nach IIb dargestellten Linolensäureesterozonidperoxyd ein Gemenge zweier Ozonide vorliegt von verschiedener Zersetzungsgeschwindigkeit gegen Wasser von Zimmertemperatur. Das eine Ozonid zeigt gegen Wasser bereits eine hohe, das andere eine minimale Geschwindigkeit. — Es läßt sich aus der Menge der isolierten Malonsäure, wie unten gezeigt werden wird, folgern, daß das leichter zersetzliche Ozonid dem α-Linolensäureester entspricht. Das Molekül dieses Esters läßt sich aus den genannten drei Spaltungsprodukten ungezwungen aufbauen. Die folgende Formel des α-Linolensäureäthylesters

$$CH_3 \cdot CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOC_2H_5$$

muß durch Ozonisierung und Spaltung mit Wasser Propionaldehyd, Malondialdehyd und Halbaldehyd des Azelainsäuremonoäthylesters liefern.

Da von einer anderen zweibasischen Säure außer Malonsäure und Azelainsäure trotz sorgfältigster Untersuchung keine Spur aufgefunden werden konnte, so ist die aufgestellte Formel für α-Linolensäureäthylester

$$\mathbf{CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 COOC_2H_5}$$

bewiesen.

Nach dieser Formel müssen aus 1 Mol. Linolensäureester 2 Mol. Malonsäure entstehen. Ich fand, daß 15 g Linolensäureäthylester 2,914 g rohe Malonsäure lieferten. Dies entspricht 5,1 g α-Linolensäureäthylester = 28 % des angewandten Esters. Der aus Hexabrom-α-Linolensäure gewonnene Ester besteht hiernach aus 28 % α-Linolensäureester und 72 % β-Linolensäureester. Bedford fand bei seinen Bromanlagerungsversuchen, daß die reduzierte Linolensäure an Mindestgehalt 23 % α-Linolensäure enthält.

5. Zersetzung des β-Linolensäureesterozonidperoxydes mit heißem Wasser.

Das analog Versuch 4 aus 15 g Linolensäureester hergestellte, gegen kaltes Wasser beständige Ozonid zersetzte ich durch vierstündiges Kochen mit Wasser auf die bei der Zersetzung des Linolensäureozonidperoxdes beschriebene Weise. Ich untersuchte wiederum den in Wasser unlöslichen Teil, den flüchtigen und den in Wasser

löslichen Teil. Das wasserunlösliche Öl roch angenehm, zeigte aldehydische und saure Reaktionen. Bei Behandlung mit Soda ging ein Teil in Lösung. Aus dieser schied sich beim Ansäuern Azelainsäure aus. Es lag das schon mehrmals besprochene Gemisch von Halbaldehyd des Azelainsäureesters und von Azelainsäuremonoäthylester vor.

Der flüchtige Teil bestand aus Kohlendioxyd und einer durch Abkühlung kondensierten, aus flüchtigen Aldehyden bestehenden Flüssigkeit, welche sowohl die Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Diäthylamin als auch die Skatolreaktion lieferte. Mit p-Nitrophenylhydrazin kondensiert, erhielt ich ein Hydrazon, welches bei 124—125° schmolz. Ich hatte also ein Gemisch von Acetaldehyd und Propionaldehyd in Händen.

Nachweis von Malonsäure und Azelainsäure.

Die wässrige Lösung wurde wieder auf Papierstreifen gegossen und vier Tage lang der oxydierenden Wirkung der Luft überlassen. Im Soxhletapparat extrahierte ich dann den Streifen zuerst mit Äther 8 Stunden und dann mit Alkohol wieder 8 Stunden. Nach Abdestillieren des Alkohols hinterblieb nichts; nach Verdunsten des Äthers erhielt ich einen halbfesten Rückstand. Bei wiederholten Versuchen wurde der Menge nach aus je 15 g Linolensäureester 1,6 bis 1,86 g dieses Rückstandes erhalten. 3,46 g desselben wurden auf Ton gestrichen. Ich erhielt daraus 1,64 g weißer, fester Substanz, die nach mehrmaligem Auskochen mit Benzol bei 122—125° schmolz. Die Masse gab die Fluoreszenzreaktion der Malonsäure und zersetzte sich bei 135°. Es lag keine reine Malonsäure vor. Sie war noch mit einer zweibasischen Säure, die sich als Azelainsäure erwies, gemischt. Durch fraktionierte Kristallisation gelang es mir, beide Säuren zu trennen. Ich löste 1,60 g Gemisch in 30 ccm Wasser, und ließ diese Lösung einen Tag stehen. Von den ausgeschiedenen Kristallen 0,49 g wurde filtriert; es war reine Azelainsäure, deren Schmelzpunkt bei 105—106° lag.

Analyse.

0,1641 g Substanz gaben 0,1191 g H_2O und 0,3442 CO_2

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$ (Mol. = 186,71)
%	%
C 57,21	57,41
H 8,12	8,57

Die Entstehung dieser Azelainsäure ist durch Verseifung des Azelainsäuremonoäthylesters während des vierstündigen Kochens mit Wasser zu erklären.

Das Filtrat der ausgeschiedenen Azelainsäure dampfte ich auf dem Wasserbade ein und erhielt einen festen bräunlichen Rückstand, der mit Benzol mehrmals ausgekocht und auf Ton getrocknet wurde. Es hinterblieben 0,92 g weißer, fester Masse, die bei 130—131° schmolz, sich bei höherem Erhitzen zersetzte und die Fluoreszenzreaktion der Malonsäure sehr intensiv ergab. Diese Substanz wurde ebenfalls analysiert.

Analyse:

0,2152 g Substanz gaben 0,0785 g H_2O und 0,2749 g CO_2

Gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_4$ (Mol. = 103.25)
%	%
C 34,84	34,61
H 4,08	3,87

Hierdurch ist die Anwesenheit von Malonsäure sicher erwiesen. 1,6 g des Gemenges von zweibasischen Säuren hatten 0,49 g Azelainsäure und 0,92 g Malonsäure, zusammen 1,41 g, geliefert. Die aus dem wasserlöslichen Teil durch Oxydation an der Luft erhaltene feste Masse war also in der Hauptmenge zu Malonsäure oxydiert worden und enthielt außer dieser noch verseifte Azelainsäure.

Demnach hat die Spaltung des Ozonides des β-Linolensäureäthylesters durch Wasser dieselben Spaltungsprodukte ergeben, wie das Ozonid des α-Linolensäureesters, nämlich Propionaldehyd, Malonsäure und Azelainsäuremonoäthylester beziehungsweise die Aldehyde dieser Säuren. Es wäre aus diesen Resultaten dieselbe Konstitution des β-Linolensäureesters zu folgern, wie sie für den α-Linolensäureester aufgestellt wurde. Außer jenen Spaltungsprodukten tritt aber auch Kohlendioxyd und Acetaldehyd auf. Es konnte nun der Nachweis erbracht werden, daß diese Produkte durch sekundären Abbau entstanden waren. In gleicher Weise klärte sich die Bildung der in Versuch III, 3, c indirekt nachgewiesenen Adipinsäure auf.

Bildung von Kohlendioxyd und Acetaldehyd aus Malonsäurehalbaldehyd.

Da, wie Harries[1]) gezeigt hat, die Bildung von zweibasischen Säuren aus den Dialdehyden über die Aldehydosäuren geht, so mußte in dem wasserlöslichen Teil der Zersetzungsprodukte der Halbaldehyd der Malonsäure in beträchtlichen Mengen vorhanden sein. Die Malonsäure spaltet sich bekanntlich beim Erhitzen in Kohlendioxyd und

1) Vergl. z. B. Harries und Tank, Ber. **41**, 1701 (1908).

Essigsäure, ihr Halbaldehyd müßte bei analogem Zerfall Kohlendioxyd und Acetaldehyd geben nach der Gleichung:

$$CHO-CH_2-COOH = CO_2 + CH_3-CHO.$$

Die Bedingungen für einen leichten Zerfall des Halbaldehydes sind vorhanden, da Karbonyl und Karboxyl an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Um diese Annahmen zu bestätigen, stellte ich folgenden Versuch an. Ich schüttelte 15 g Linolensäureesterozonidperoxyd drei Tage lang mit 150 ccm Wasser im Schüttelapparat, filtrierte dann das unzersetzte Ozonid vom Wasser ab und stellte die wässrige Lösung in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure. Nach vier Tagen war das Lösungsmittel verdunstet und ich erhielt als Rückstand ein gelbliches, dickes, stechend riechendes Öl, das mit Malonsäurekristallen durchsetzt war. Diese Masse gab keine Farbreaktion auf Acetaldehyd und mit p-Nitrophenylhydrazinlösung erhielt ich nur eine Trübung. Jetzt wurde das Öl in den beschriebenen Zersetzungsapparat gebracht, mit 100 ccm 0,5%iger Wasserstoffsuperoxydlösung überschichtet und im Wasserstoffstrom zwei Stunden mit siedendem Wasser erhitzt. An Stelle des Kaliapparates hatte ich ein Gefäß mit Barytwasser eingeschaltet. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Barytlösung stark von ausgeschiedenem Karbonat. Nach Beendigung des Versuches fand ich in den Kondensgefäßen eine unverkennbar nach Acetaldehyd riechende Flüssigkeit, welche zwischen den Temperaturen schmelzenden Äthers und flüssiger Luft erstarrte. Ich kondensierte den Aldehyd mit p-Nitrophenylhydrazin und erhielt nach mehrmaligem Umkristallisieren glänzende, rötlichgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 126,5—127°.

Analyse:

0,1183 g Substanz gaben 0,0588 g H_2O und 0,2326 g CO_2.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_3O_2$ (Mol. 177,83)
%	%
C 53,62	53,58
H 5,56	5,06.

Diese Werte stimmen auf Acetaldehyd. Das dicke Öl war also beim Kochen mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung in Kohlendioxyd und Acetaldehyd zerfallen. Diese Spaltung beweist nun das Vorhandensein des Halbaldehydes der Malonsäure in dem wasserlöslichen Teil der Zersetzungsprodukte. Von diesem wiederum aus kann man auf die Bildung von Malondialdehyd mit größter Sicherheit schließen, da dieser nur bei meinen Arbeitsmethoden den

Halbaldehyd liefern kann. — Eine Bestätigung der Spaltung des Halbaldehyds der Malonsäure schon bei 50° fand ich später in den Berichten.[1])

Bildung der Adipinsäure.

Die Dibenzalverbindung des Ketopentamethylens hatte ich, wie oben angegeben, erhalten, indem ich Stickoxyde auf den wasserlöslichen Teil der Zersetzungsprodukte einwirken ließ. Wenn ich nun diesen Teil nur mit Luft oxydierte und dann das Oxydationsprodukt auf Adipinketon prüfte, so erhielt ich kein Dibenzalketopentamethylen, sondern nur ein braunes Öl. Daraus geht hervor, daß unter den ursprünglichen Spaltungsprodukten kein Dialdehyd oder Halbaldehyd der Adipinsäure vorhanden war, sondern daß diese erst der stark oxydierenden Einwirkung der Stickoxyde bei Gegenwart von Wasser ihre Entstehung als Abbauprodukte einer kohlenstoffreicheren Substanz verdankten. Sie konnten wohl nur durch Oxydation von Azelainsäure oder Halbaldehyd der Azelainsäure entstanden sein, der auch in Wasser etwas löslich ist. Azelainsäure, unter gleichen Versuchsbedingungen auf Ketopentamethylen geprüft, ergab nur braune Öltröpfchen, dagegen konnte ich, wenn der Halbaldehyd der Azelainsäure oder ihres Esters zwei Stunden mit Rückflußkühler gekocht wurde, aus der wässrigen Lösung das bei 189° schmelzende Dibenzalketopentamethylen darstellen. Dadurch ist bewiesen, daß die Adipinsäure sekundär durch Abbau infolge Oxydation aus dem Halbaldehyd der Azelainsäure entstanden ist. Für die Frage nach der Konstitution der Linolensäure ist daher der Nachweis der Adipinsäure außer acht zu lassen.

Schlußfolgerung.

Die einzigen primären Spaltungsprodukte des Ozonides des β-Linolensäureäthylesters sind Propionaldehyd, Malonsäure, Azelainsäuremonoäthylester oder die Aldehyde der beiden letzteren Säuren; während sich Kohlendioxyd und Acetaldehyd als sekundäre Spaltungsprodukte des Halbaldehydes der Malonsäure erwiesen haben, und Adipinsäure nur bei energischer Oxydation als Abbauprodukt des Halbaldehydes der Azelainsäure auftritt.

---

1) Wohl und Emmerich, Ber. **33** (2763).

Es muß daher dem β-Linolensäureäthylester dieselbe Konstitutionsformel wie dem α-Linolensäureäthylester, nämlich:

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOC_2H_5$$

zuerkannt werden.

Das verschiedene Verhalten ihrer Ozonide und Bromide ist daher durch **Stereoisomerie** zu erklären. Welcher Art diese Stereoisomerie ist, vermag ich noch nicht zu sagen; es ist aber sehr wahrscheinlich, daß dem α-Linolensäureäthylester die **labile** oder cis-Form zukommt, während der β-Linolensäureäthylester die **stabile** oder trans-Form besitzt.

Zusammenfassung.

Durch die vorstehende Untersuchung ist gezeigt worden, daß die durch Reduktion von Hexabrom-α-Linolensäure gewonnene Linolensäure beim Ozonisieren je nach dem Lösungsmittel ein Ozonid ($C_{18}H_{30}O_{11}$) oder ein Ozonidperoxyd ($C_{18}H_{30}O_{12}$) liefert. Der Linolensäureäthylester liefert in Chloroformlösung das entsprechende Peroxyd ($C_{20}H_{34}O_{12}$). Das Ozonisierungsprodukt stellt in jedem Falle ein Gemenge zweier Ozonide dar, welche sich durch verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeit gegenüber Wasser von Zimmertemperatur unterscheiden. Das leichter zersetzliche Ozonid entspricht der α-Linolensäure, das schwerer zersetzliche der β-Linolensäure. Die Spaltungsprodukte beider Ozonide sind dieselben. Sie bestehen für das Ozonid des Linolensäureäthylesters aus Propionaldehyd, Malondialdehyd und dem Halbaldehyd des Acelainsäuremonoäthylesters. Als sekundäre Abbauprodukte treten beim Kochen der Ozonide mit Wasser Kohlendioxyd und Acetaldehyd auf; bei Oxydation der Spaltungsprodukte mit Stickoxyden in wässriger Lösung bilden sich Oxalsäure und Adipinsäure.

Als Schlußfolgerung aus den Spaltungsversuchen ergibt sich, daß α- und β-Linolensäure stereoisomer sind, daß sie in dem Gewichtsverhältnis von ca. 28 % zu 72 % in der reduzierten, rohen Linolensäure enthalten sind, und daß beiden folgende Formel zukommt:

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH.$$

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Friedrich Raspe, am 19. März 1886 zu Berlin als Sohn des Kaufmanns Karl Raspe. Von 1896 bis 1904 besuchte ich das Königstädtische Realgymnasium zu Berlin. Michaelis 1904 erhielt ich das Zeugnis der Reife. Darauf bezog ich die Universität Halle und widmete mich dort dem Studium der Chemie. Im Herbst 1905 wurde ich in Heidelberg immatrikuliert. Dort bestand ich mein Verbandsexamen. 1907 ging ich nach Halle, um dort meine Studien zu beschließen.

Vorlesungen bezw. Praktika belegte ich bei folgenden Herrn Dozenten: Volhard, Dorn, Luedecke, Vorländer, Erdmann, Ebbinghaus, Curtius, Jannasch, Franzen, Ebler, Dittrich, Stollé, Windelband, Bredig.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.